



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

Patentschrift  
⑩ DE 43 21 542 C 1

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**B 01 D 53/00**  
B 01 D 53/36  
B 01 D 53/14  
B 01 D 53/02  
C 01 B 3/50

②1 Aktenzeichen: P 43 21 542.4-43  
②2 Anmeldetag: 29. 6. 93  
④3 Offenlegungstag: —  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 1. 9. 94

DE 43 21 542 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:  
BFI Entsorgungstechnologie GmbH, 45141 Essen, DE

⑦2 Erfinder:  
Münch, Herbert, Dr., 45141 Essen, DE; Wintrich,  
Franz, Dipl.-Ing., 45309 Essen, DE; Ruppert, Joachim,  
Dipl.-Ing., 44795 Bochum, DE; Herbermann, Michael,  
Dr., 45966 Gladbeck, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 37 18 880 A1  
DE 31 12 761 A1  
DE-OS 28 27 498  
DE-OS 27 50 971

⑤4 Verfahren zur getrennten Entfernung von Schwefelverbindungen und CO<sub>2</sub> aus Gas

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur getrennten Entfernung von Schwefelverbindungen und CO<sub>2</sub> aus Gasen, wobei der als Schwefelwasserstoff vorliegende Schwefelgehalt des Gases katalytisch bis zu  $\leq 3000$  ppm, bevorzugt bis zu  $\leq 1500$  ppm und besonders bevorzugt bis zu 1000 ppm entfernt wird, COS und CS<sub>2</sub> hydrolytisch in H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> umgewandelt werden können und Gas mit einem als Schwefelwasserstoff vorliegenden Schwefelgehalt  $\leq 3000$  ppm, bevorzugt  $\leq 1500$  ppm über dotierter Aktivkohle bis zu einem Schwefelgehalt  $< 10$  mg/m<sup>3</sup> gesenkt wird und aus dem Gas nach der Schwefelreinigung durch Gaswäsche Kohlendioxyd bis auf einen Restgehalt von  $< 10$  Gew.-%, bevorzugt  $> 0$  bis  $< 5$  Gew.-% entfernt wird.

DE 43 21 542 C 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur getrennten Entfernung von Schwefelverbindungen und  $\text{CO}_2$  aus Gasen, wobei der als Schwefelwasserstoff vorliegende Schwefelgehalt des Gases katalytisch bis zu  $\leq 3000$  ppm, bevorzugt bis zu  $\leq 1500$  ppm und besonders bevorzugt bis zu  $1000$  ppm entfernt wird,  $\text{COS}$  und  $\text{CS}_2$  hydrolytisch in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  umgewandelt werden können und Gas mit einem als Schwefelwasserstoff vorliegenden Schwefelgehalt  $\leq 3000$  ppm, bevorzugt  $\leq 1500$  ppm über dotierter Aktivkohle bis zu einem Schwefelgehalt  $< 10 \text{ mg/m}^3$  gesenkt wird und aus dem Gas nach der Schwefelreinigung durch Gaswäsche Kohlendioxyd bis auf einen Restgehalt von  $< 10$  Gew.-%, bevorzugt  $> 0$  bis  $< 5$  Gew.-% entfernt wird.

Industriegase enthalten häufig schwefelhaltige Verbindungen, insbesondere Schwefelwasserstoff sowie  $\text{CO}_2$  als Verunreinigungen. Beispiele sind Synthesegas aus Vergasungsanlagen, Gase aus Gaswaschanlagen oder Raffinerien, Teilgase aus Claus-Anlagen oder Gase aus Hydrieranlagen.

Bei der üblichen Gasreinigung zur Entfernung von Schwefelwasserstoff und  $\text{CO}_2$  erfolgt eine Wäsche mit speziellen Lösungsmitteln. Beispiele hierfür sind tiefgekühltes Methanol, N-Methylpyrrolidon, Triethanolamin, Propylencarbonat und andere. Mit Hilfe dieser Lösungsmittel werden Schwefelwasserstoff, Kohlensäure sowie  $\text{COS}$  und  $\text{CS}_2$  gemeinsam entfernt, wobei mit erheblichem technischen Aufwand die absorbierten Gase zumindest weitgehend getrennt aus den Lösungsmitteln wieder abgetrennt werden.

Von besonderem Interesse ist das in Vergasern erzeugte Synthesegas, ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd, das insbesondere zur Erzeugung von Methanol und Ammoniak verwendet wird. Auch im Falle der Reinigung von Synthesegas, das vor allem Schwefelwasserstoff und  $\text{CO}_2$  enthält, werden im allgemeinen Gaswäschen angewandt. Ein sehr verbreitetes Verfahren ist die Rectisol-Wäsche, nämlich die Wäsche des Gases mit tiefgekühltem Methanol.

Das aus dem Vergaser austretende Rohgas wird zur Wärmerückgewinnung zunächst zur Dampferzeugung genutzt und entweder durch weitere indirekte Kühlung oder durch Quenschen, d. h. direkte Kühlung mit Wasser abgekühlt.

Das Synthesegas wird nach der Abkühlung einer zweistufigen Wasserwäsche zugeführt, wobei die Wäscher unterschiedlich konstruiert sein können. Beispielsweise kann es sich um Strahlwäscher, Bodenkolonnen, Füllkörperkolonnen u. a. handeln. In der ersten Waschstufe werden, soweit vorhanden,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$  sowie ggf. ein kleiner Teil  $\text{NH}_3$  ausgewaschen. In der zweiten Stufe findet eine weitere Auswaschung des Ammoniaks statt. Die geschilderten naß-physikalischen Wäschen zur Entfernung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd und die selektive Gewinnung dieser Gase aus der Waschflüssigkeit sind mit hohen Kosten verbunden. Dies betrifft nicht nur die Investitionskosten sondern auch die Betriebskosten.

Konventionelle Gasreinigungsverfahren sind beispielsweise in DE-OS 27 50 971 und DE-OS 28 27 498 beschrieben. Auch in der DE-OS 31 12 761 ist ein konventionelles Verfahren zur Reinigung von Koksofengas offenbart.

In der DE-OS 37 18 880 wird die Reinigung von Abgasen aus Clausanlagen offenbart. Hierbei werden die Abgase einer Hydrierung unterworfen. Anschließend

werden die Schwefelverbindungen durch Druckwechseladsorption an Aktivkohle oder Molekularsieben entfernt.

Da die konventionellen naß-physikalischen Wäschen sowohl im Hinblick auf die Investitionen als auch auf die Betriebskosten aufwendig sind, bestand die Aufgabe, die Gasreinigungsverfahren sowohl in wirtschaftlicher als auch in technischer Hinsicht zu verbessern.

Dies ist der Anmelderin durch ein Verfahren zur getrennten Entfernung von Schwefelverbindungen und  $\text{CO}_2$  aus Gasen dadurch gelungen, daß der als  $\text{H}_2\text{S}$  vorliegende Schwefelgehalt des Gases katalytisch bis zu  $\leq 3000$  ppm, bevorzugt bis zu  $\leq 1500$  ppm und besonders bevorzugt bis zu  $1000$  ppm, daß als  $\text{COS}$  und  $\text{CS}_2$  vorliegender Schwefelgehalt, soweit dieser in der katalytischen Stufe nicht entfernt wurde, durch Hydrolyse an Aluminiumoxid-Katalysatoren und anschließende Adsorption des gebildeten  $\text{H}_2\text{S}$  an Aktivkohle und/oder Adsorption und Umsetzung an dotierter Aktivkohle entfernt wird und/oder durch ein der Aktivkohle/dotierten Aktivkohle nachgeschaltetes Zinkoxidbett entfernt wird und Gas mit einem als  $\text{H}_2\text{S}$  vorliegenden Schwefelgehalt  $\leq 3000$  ppm, bevorzugt  $\leq 1500$  ppm über dotierter Aktivkohle bis zu einem Schwefelgehalt von  $< 10 \text{ mg/m}^3$  gesenkt wird und aus dem Gas nach der Schwefelreinigung durch Gaswäsche Kohlendioxyd bis auf einen Restgehalt von  $< 10$  Gew.-%, bevorzugt  $> 0$  bis  $< 5$  Gew.-% abgetrennt wird.

Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

In der Figur ist die erfindungsgemäße Vorrichtung dargestellt.

Erfindungsgemäß werden die im Gas vorhandenen Verunreinigungen Schwefelwasserstoff und  $\text{CO}_2$  getrennt entfernt. Zusätzlich kann eine hydrolytische Umwandlung von  $\text{COS}$  und  $\text{CS}_2$  in  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  durchgeführt werden. Hierdurch ist eine aufwendige Waschstufe, in der beide Verunreinigungen gemeinsam entfernt werden und anschließend selektiv aus dem Lösungsmittel abgetrennt werden müssen, nicht mehr erforderlich.

In Abhängigkeit von dem Schwefelwasserstoff-Gehalt kann die erfindungsgemäße Entschwefelung ein- oder zweistufig erfolgen. Bei hohen Schwefelwasserstoff-Gehalten von mehr als  $3000$  ppm wird das zu reinigende Gas durch eine Katalysatorzone geleitet, in der ein Teil des vorliegenden Schwefelwasserstoffes katalytisch zu  $\text{SO}_2$  oxidiert wird. Hierbei wird der Sauerstoff in einer solchen Menge zugegeben, daß man ein Verhältnis von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  von etwa  $2 : 1$  erhält. In Gegenwart eines Katalysators wird nunmehr durch Umsetzung der beiden Gase elementarer Schwefel erzeugt. Bevorzugt wird ein Verhältnis,  $\text{H}_2\text{S}$  zu  $\text{SO}_2$  eingestellt, in dem der Schwefelwasserstoff im Überschuß vorliegt. In diese Stufe wird die Schwefelwasserstoffkonzentration bis zu  $\leq 3000$  ppm, bevorzugt bis zu  $\leq 1500$  ppm und besonders bevorzugt bis zu  $\leq 1000$  ppm gesenkt.

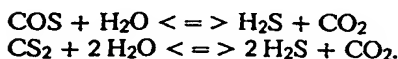
Gase die einen geringeren Schwefelgehalt, der als  $\text{H}_2\text{S}$  vorliegt, als  $\leq 3000$  ppm, bevorzugt  $\leq 1500$  ppm und besonders bevorzugt  $\leq 1000$  ppm enthalten, werden einer zweiten Entschwefelungsstufe zugeführt, in der der Schwefelgehalt in Gegenwart dotierter Aktivkohle bis zu  $< 10 \text{ mg/m}^3$  reduziert wird. Als Dotierung werden Jod und/oder Jodverbindungen eingesetzt. Bevorzugt wird mit Kaliumjodid dotiert.

Weitere erfindungsgemäß eingesetzte Dotierungen sind Eisenverbindungen, insbesondere Eisenkomplexverbindungen und Oxidationskatalysatoren.

In dieser Reinigungsstufe werden die restlichen

Schwefelverbindungen katalytisch zu Schwefel umgesetzt. Der ggf. erforderliche Sauerstoff wird zudosiert. Der Schwefel wird an der Aktivkohle adsorbiert. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen bei 50 bis 100°C.

Im Synthesegas vorhandenes COS und CS<sub>2</sub> können durch Hydrolyse an Aluminiumoxid-Katalysatoren hydrolytisch bei wenigstens 160°C in H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> gemäß folgenden Gleichungen umgewandelt werden:



Die Hydrolyse kann nach der 1. katalytischen Umsetzungsstufe durchgeführt werden, jedoch grundsätzlich auch vor dieser oder nach der 2. katalytischen Umsetzungsstufe.

Der Schwefelwasserstoff kann anschließend an Aktivkohle adsorbiert werden oder an dotierter Aktivkohle zusätzlich zu elementarem Schwefel umgesetzt werden.

Falls nach der 2. katalytischen Umsetzungsstufe ein Zinkoxidbett vorhanden ist, kann ggf. die COS und CS<sub>2</sub>-Hydrolyse entfallen.

Nunmehr kann das im Gas befindliche CO<sub>2</sub> durch Gaswäsche bis auf einen Restgehalt von <10 Gew.-%, bevorzugt >0 bis <5 Gew.-% entfernt werden.

Als Gaswäsche können die bekannten Verfahren zur Entfernung von CO<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> angewendet werden. Als wichtige technische Gaswäschen seien genannt:

- Rectisol-Verfahren; Methanol als Waschmittel, Temperatur ca. -75°C
- Selexol-Verfahren; mit DMEG (Polyethylenglykol-Dimethyläther), Vorteil ist der niedrige Dampfdruck des DMEG
- Purisol-Verfahren; mit NMP (N-Methylpyrrolidon), Dampfdruck 400mal höher als der des DMEG
- Heißpottasche-Wäsche; mit Kaliumcarbonat
- Alkazid-Verfahren; mit monomethylsaurem Kalium als Waschmittel (Alkazid-M-Verfahren)
- Amin-Wäschen; mit MEA, DEA oder TEA (Mono-, Di- oder Triethanolamin)
- Natronlauge-Wäsche; einziges Verfahren ohne nachgeschaltete Regeneration
- Sulfinol-Verfahren; Absorbens ist eine Mischung aus DIPA, Tetrahydrothiophendioxid und Wasser
- Selexol-A-Verfahren; Mischung aus DIPA und DMPEG
- Amisol-Verfahren; Mischung aus MEA oder DEA mit Methanol und Wasser
- Stretford-Verfahren; Waschlösung aus Natriumcarbonat, Anthrachinondisulfonsäure, Citrat und Natriumvanadat
- Giammarco-Vetrocoke-Verfahren
- Locatverfahren; Absorbens ist eine Eisensalzlösung.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet wesentliche Vorteile gegenüber dem Stand der Technik. So ist es besonders geeignet für kleine Gasmengen zwischen 5000 und 50 000 Nm<sup>3</sup>/h. Ein up- oder down-scaling ist innerhalb dieses Bereiches unproblematisch.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsstufen erfolgen ohne Kreislauflührung eines Gasstromes. Hierdurch wird insbesondere die Wirtschaftlichkeit erhöht.

In beiden Reinigungsstufen zur Entfernung von H<sub>2</sub>S

wird elementarer Schwefel gewonnen.

Die erfindungsgemäße Reinigungstechnologie ist sehr flexibel gegenüber schwankenden Gaszusammensetzungen.

Die hohen Investitions- und Betriebskosten der gemeinsamen Wäsche von H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> und deren getrennte Rückgewinnung entfallen.

Mit Hilfe der Figur soll das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert werden.

In Vergasungsanlage 1 wird das zu vergasende Material zugeführt. Das rohe Synthesegas gelangt in die Abhitzevorrichtung 2, in der Dampf erzeugt wird. Das Gas fließt nunmehr über das Gasfilter 3, in dem Staub abgetrennt wird und weiter in Abhitzevorrichtung 4, in der Dampf von niederem Druck erzeugt wird. In Vorrichtung 5 und 6 werden Halogenwasserstoffsäuren und Ammoniak und ggf. Reststaub mit Wasser ausgewaschen. Aus der Wäsche gelangt das Synthesegas in die erfindungsgemäße Vorrichtung 7 zur katalytischen Entschwefelung. Aus 7 wird der Schwefel abgezogen. Das Synthesegas wird nun über das mit einem Dotierungsmittel aktivierte Aktivkohlebett geleitet, wobei ein Teil des Bettes zur Regenerierung abgezogen wird. In 9 kann das Synthesegas einer Konvertierung mit Wasser unterworfen werden. In 10 wird nunmehr in einer Gaswäsche das CO<sub>2</sub> entfernt. Das H<sub>2</sub>S- und CO<sub>2</sub>-freie Synthesegas kann nun beispielhaft einer Methanolsynthese 11 zugeführt werden. Erfindungsgemäß kann auch in 7 bzw. 8 entschwefeltes Synthesegas ohne Konvertierung der Gaswäsche 10 direkt zugeführt werden. Ggf. ist nach der Gaswäsche eine Einstellung des gewünschten H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses vorzunehmen.

In der katalytischen Entschwefelung 7 wird der Schwefel durch Kühlen auf übliche Weise zu flüssigem Schwefel kondensiert.

Die beladene Aktivkohle wird nach dem Stand der Technik regeneriert. Erfindungsgemäß kann sich bevorzugt hinter Vorrichtung 7 eine Hydrolysevorrichtung 12 zur Umwandlung von COS und CS<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> befinden.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur getrennten Entfernung von Schwefelverbindungen und CO<sub>2</sub> aus Gas, dadurch gekennzeichnet, daß der als H<sub>2</sub>S vorliegende Schwefelgehalt des Gases katalytisch bis zu ≤3000 ppm, bevorzugt bis zu ≤1500 ppm und besonders bevorzugt bis zu 1000 ppm, daß als COS und CS<sub>2</sub> vorliegender Schwefelgehalt, soweit dieser in der katalytischen Stufe nicht entfernt wurde, durch Hydrolyse an Aluminiumoxid-Katalysatoren und anschließende Adsorption des gebildeten H<sub>2</sub>S an Aktivkohle und/oder Adsorption und Umsetzung an dotierter Aktivkohle entfernt wird und/oder durch ein der Aktivkohle/dotierten Aktivkohle nachgeschaltetes Zinkoxidbett entfernt wird und Gas mit einem als H<sub>2</sub>S vorliegenden Schwefelgehalt ≤3000 ppm, bevorzugt ≤1500 ppm über dotierter Aktivkohle bis zu einem Schwefelgehalt von <10 mg/m<sup>3</sup> gesenkt wird und aus dem Gas nach der Schwefelreinigung durch Gaswäsche Kohlendioxid bis auf einen Restgehalt von <10 Gew.-%, bevorzugt >0 bis <5 Gew.-% abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasreinigung Synthesegas betrifft.
3. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche

1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine mit Jod und/oder einem Jodid dotierte Aktivkohle eingesetzt wird.

4. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Jodid Kaliumjodid eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß mit Eisenverbindungen dotierte Aktivkohle eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mit einer Eisenkomplex-Verbindung dotierte Aktivkohle eingesetzt wird.

7. Verfahren, nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mit einem Oxidationskatalysator dotierte Aktivkohle eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas vor der Entschwefelung mit Wasser behandelt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Schwefelentfernung in Gegenwart von Sauerstoff stattfindet.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Entfernung von CO<sub>2</sub> durch Gaswäsche wenigstens ein Waschmittel aus der Gruppe Methanol, Polyethylenglykoldimethylether, N-Methylpyrrolidon, heiße Kaliumcarbonatlösung, Alkazidlösung, Amine, Natronlauge, Sulfinollösung, Selexollösung, Stretfordwaschlösung, Eisensalzlösung nach Locat-Verfahren und Giammarco-Vetrocoke-Lösung eingesetzt wird.

11. Vorrichtung zur getrennten Entfernung von Schwefelverbindungen und CO<sub>2</sub> aus Gas nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung wenigstens eine katalytische und/oder eine adsorptive Entschwefelungsstufe und wenigstens eine Waschstufe zur CO<sub>2</sub>-Entfernung enthält.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die in einer Entschwefelungsstufe eingesetzte Aktivkohle eine Dotierung aus Jod und/oder Jodverbindungen aufweist.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivkohle eine Dotierung aus Kaliumjodid aufweist.

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivkohle eine Dotierung mit einer Eisenverbindung aufweist.

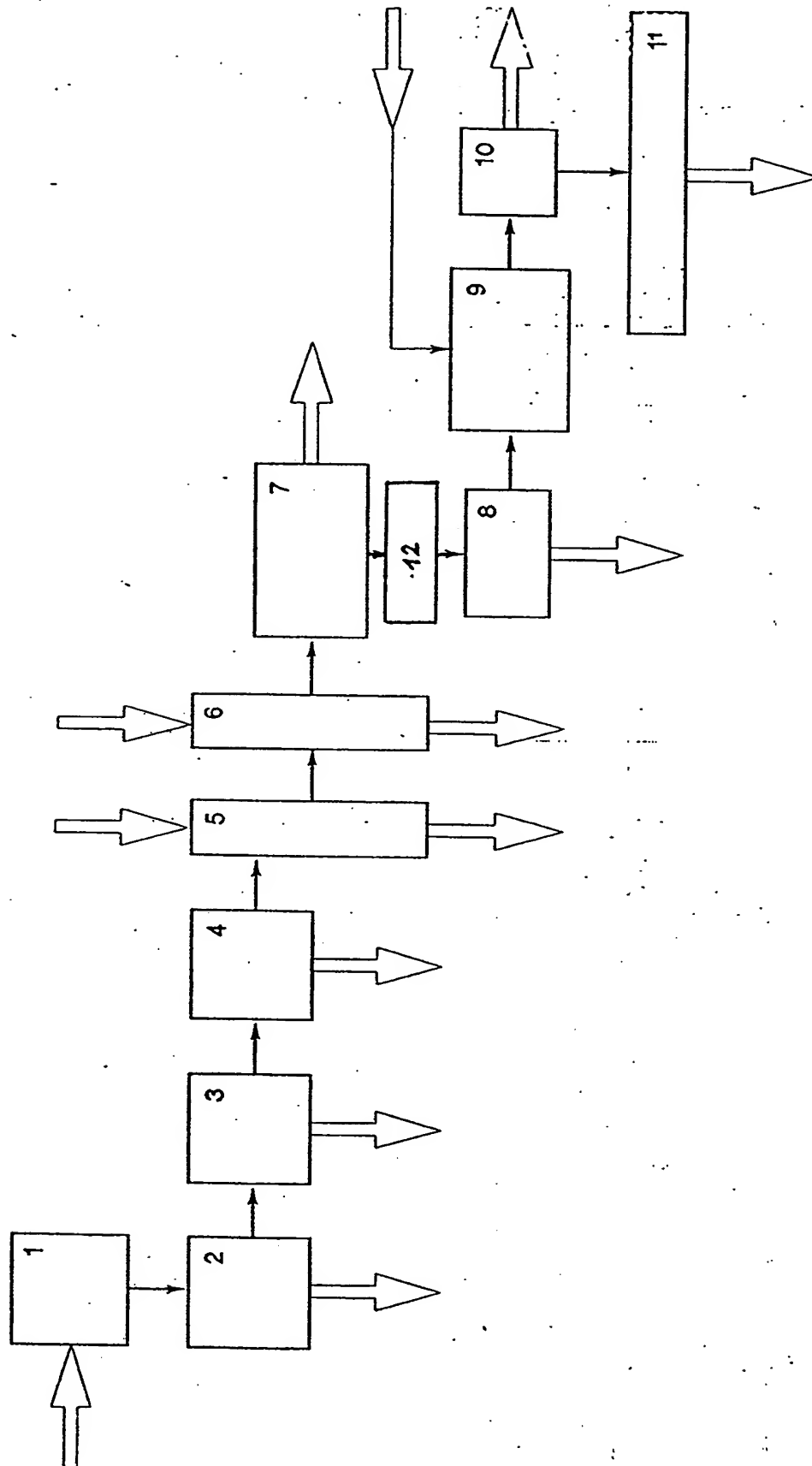
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivkohle eine Dotierung mit einer Eisenkomplex-Verbindung aufweist.

16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivkohle eine Dotierung mit einem Oxidationskatalysator aufweist.

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Entschwefelung eine Wasserbehandlung vorgeschaltet ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



Figur